

明 細 書

水酸化カルシウム、それを含有する樹脂組成物および成形品

5 技術分野

本発明は、特定の化合物を固溶してなる水酸化カルシウム、それを含有する樹脂組成物および成形品に関する。また本発明は、該水酸化カルシウムからなる合成樹脂用安定剤に関する。

10 背景技術

合成樹脂、特に含ハロゲン樹脂は、熱や光に対して不安定で、経時劣化したり、架橋反応時、成形加工時などに劣化することがあるので、安定剤として鉛化合物、有機錫化合物、およびCa/Ba系、Ba/Zn系、Ca/Zn系などの複合有機酸塩等が使用されてきた。しかしながら、これらの安定剤の毒性、これらの安定剤による地球環境の汚染が問題視されるようになり、合成樹脂用として、より安全で安価な水酸化カルシウムを主成分とした各種安定剤が開発されてきた（特許文献1および2参照）。

しかし、水酸化カルシウムは、水中への生石灰の溶解度が高いため、結晶成長しやすく比表面積が小さく（特許文献3参照）、ハロゲン捕捉性に限界があった。

20 また、水酸化カルシウム系安定剤を合成樹脂に配合した場合、鉛化合物、有機錫化合物を合成樹脂に配合した場合に比べると熱安定性が劣り、初期着色性が非常に劣るという欠点があった。

これらの欠点に拘らず、水酸化カルシウムは安全性が高く、安価であるので、合成樹脂用の安定剤として用いることが期待され、その改良が望まれていた。

- 25 (特許文献1) 特開平6-316662号公報
(特許文献2) 特開平11-193336号公報
(特許文献3) 特開2001-123071号公報

発明の開示

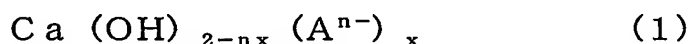
従って本発明は、高比表面積を有し、酸中和性、ハロゲン捕捉性に優れた水酸化カルシウムを提供することを目的とする。

- 5 また、本発明は、加工時における長期熱安定性に優れ、初期着色性に優れ、かつ二次加工または架橋時の熱または電子線により発生する酸を受酸する能力に優れた樹脂組成物およびそれからなる成形品を提供することを目的とする。

さらに、本発明は、高比表面積を有し、酸中和性、ハロゲン捕捉性に優れた水酸化カルシウムを含有する合成樹脂用安定剤を提供することを目的とする。

- 10 本発明者は、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物の存在下で、水酸化カルシウムを製造すると、比表面積の極めて高い水酸化カルシウムが得られることを見出し本発明を完成した。

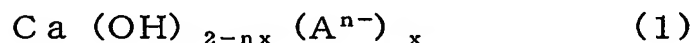
即ち本発明は、下記式(1)



- 15 で表される水酸化カルシウムである。式中nは1～4の整数、xは0.001～0.2の数、 A^{n-} は珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物に由来するアニオンを表す。

また本発明は、(i)合成樹脂100重量部、および

- 20 (ii)下記式(1)

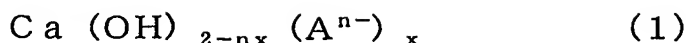


(但し、式中nは1～4の整数、xは0.001～0.2の数、 A^{n-} は珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物に由来するアニオンを表す。)

- 25 で表される水酸化カルシウム0.1～10重量部、からなる樹脂組成物である。

さらに本発明は、上記樹脂組成物からなる成形品を包含する。

加えて本発明は、下記式(1)



(但し、式中 n は1～4の整数、 x は0.001～0.2の数、 A^{n-} は珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物に由来するアニオンを表す。)

- 5 で表される水酸化カルシウム化合物からなる合成樹脂用安定剤を包含する。

(発明の効果)

本発明の水酸化カルシウムは、その製造過程で、結晶成長が抑制され、微細結晶を有するので、比表面積が大きく高活性であり、酸中和性やハロゲン捕捉性が大きく、合成樹脂の安定剤として好適に用いることができる。

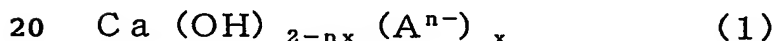
- 10 本発明の樹脂組成物およびそれからなる成形品は、上記水酸化カルシウムを含有するので、熱安定性、特に長期熱安定性に優れ、初期着色性が優れている。さらに、二次加工または架橋時の熱または電子線により発生する酸の受酸能力に優れている。

- 15 本発明の合成樹脂用安定剤は、合成樹脂に優れた熱安定性および初期着色性を付与する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明についてさらに具体的に説明する。

本発明の水酸化カルシウムは、下記式(1)



で表すことができる。

- 25 式中 n は1～4の整数、 x は0.001～0.2の数、 A^{n-} は珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物(以下、添加剤ということがある)に由来するアニオンを表す。従って、 n はアニオンの価数、 x はアニオンの含有率、 nx はこれらの積である。

A^{n-} の1価のアニオン($n=1$)として、 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 H_2PO_4^- または $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$ が例示される。2価のアニオン

($n=2$) として、 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ 、 HPO_4^{2-} 、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$ が例示される。3価のアニオン ($n=3$) として、 PO_4^{3-} 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ が例示される。4価のアニオン ($n=4$) として、 SiO_4^{4-} 、 $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ が例示される。

- 5 これらの中で、 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ が好ましい。

A^{n-} として、同時に複数の種類のアニオンを式(1)で表される化合物中にあることができる。この場合、各アニオンの価数と含有率の積の合計が $n \times$ で表される。

- 10 x は、0.001~0.2、好ましくは0.005~0.15、さらに好ましくは0.01~0.1の範囲である。

すなわち、本発明は、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を固溶してなる水酸化カルシウムである。

- 15 珪素系化合物として、珪酸アルカリ、珪酸塩、含水珪酸、無水珪酸、結晶性珪酸(例えばクオーツ)、非結晶性シリカおよび有機珪素系化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の珪素系化合物が好ましい。特にシリカ(二酸化珪素)が好ましい。有機珪素系化合物としては、テトラエトキシラン、テトラメトキシシラン、ポリメトキシシラン、シランカップリング剤等が好ましい。

- 20 燐系化合物として、燐酸、縮合燐酸、ポリ燐酸およびこれらの塩よりなる群から選ばれる少なくとも一種の燐系化合物が好ましい。

アルミニウム系化合物として、アルミニウム塩、結晶性水酸化アルミニウムおよび無定形水酸化アルミニウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種のアルミ

ニウム系化合物が好ましい。

- 25 無機酸として、塩酸、硝酸および硫酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の無機酸が好ましい。

有機酸として、クエン酸、酒石酸、エチレンジアミンの四酢酸、リンゴ酸、コハク酸およびそれらの塩よりなる群から選ばれる少なくとも一種の有機酸が好ま

しい。

- 水酸化カルシウムは、天然石灰または合成石灰である。本発明の水酸化カルシウムは、塩素元素含有量が0.05重量%以下、ナトリウム元素含有量が20 ppm以下であることが好ましい。ナトリウム元素含有量は原子吸光法、塩素元素含有量は吸光光度法により測定する。

本発明の水酸化カルシウムは、レーザー回折散乱法により測定した平均2次粒子径が0.1~10 μm 、好ましくは、0.1~7 μm 、さらに好ましくは、0.5~7 μm である。本発明の水酸化カルシウムは、BET法比表面積が5~40 m^2/g 、好ましくは10~30 m^2/g である。

10 (製造方法)

本発明の水酸化カルシウムは、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物の存在下で、

- (i) 酸化カルシウムを水中で消化反応させるか、または、
15 (ii) 水溶性カルシウム塩とアルカリ金属水酸化物とを反応させることにより製造することができる。

(消化法)

- すなわち本発明の水酸化カルシウムは、第1に、本発明者による特願2002-137581号(特開2003-327427号公報)に記載の方法により製造することが出来る。すなわち、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物(添加剤)を含有する水中にて、生石灰(酸化カルシウム)を消化反応させ製造することができる。好適には添加剤を含有する、10~60℃、好ましくは30~60℃の水中に、攪拌下、生石灰を供給して消化反応させる。反応温度は、生石灰
25 を加えることによって、自生熱により上昇し、例えば90℃以上に達する。消化法で製造した場合は水酸化カルシウムの平均2次粒子径は1.0~7 μm のものが得られる。

(反応法)

第2に、水溶性カルシウム塩の水溶液と、アルカリ金属水酸化物の水溶液との反応時に添加剤を存在させて製造することができる。すなわち、塩化カルシウム、硝酸カルシウム等の水溶性カルシウム塩の水溶液と、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液とを、珪素系化合物、燐系化合物、
5 アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物の存在下で反応させることにより製造することができる。このときアルカリ金属水酸化物の水溶液は、カルシウムに対し当量以上のアルカリ量（好ましくは1.05～1.3倍当量）になるようにすることが好ましい。

反応の後、得られた白色沈殿を約60～150℃、好ましくは約80～120℃
10 で0.5～4時間加熱熟成し、アニオン系界面活性剤などにより表面処理することが好ましい。この後、ろ過、水洗、乾燥、粉碎、分級などを適宜選択して行うことにより製造することができる。反応法で製造した場合は、水酸化カルシウムの平均2次粒子径は0.5～2μm程度のものが得られる。

第3に、生石灰を水に投入し消化反応して得られる水酸化カルシウム粒子懸濁
15 液に、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸からなる群より選ばれた少なくとも一種を添加し、熟成により本発明の水酸化カルシウム化合物を得ることも可能である。

添加剤は、生成する水酸化カルシウムに対し、0.01～7重量%、好ましくは、0.05～7重量%、さらに好ましくは、0.1～7重量%の割合で存在さ
20 せることが好ましい。0.01重量%より少ないと、生成する水酸化カルシウム化合物の比表面積が小さくなる。7重量%を超えると、水酸化カルシウムへの固溶限界を超える。

これらの製造方法において、添加剤がどのような作用により水酸化カルシウム粒子のBET表面積を大きくするのは明らかではないが、添加剤が結晶成長阻
25 害剤として働いたり、水酸化カルシウムの溶解度を抑制したりするので、結晶成長を抑制するためと思われる。

従って本発明の水酸化カルシウムは、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合

物の存在下で、

(i) 酸化カルシウムを水中で消化反応させるか、または、

(i i) 水溶性カルシウム塩とアルカリ金属水酸化物とを反応させることにより得られた水酸化カルシウムということもできる。

5 (熟成)

上記方法によると、高比表面積を有する水酸化カルシウムを得ることができるが、反応後さらに反応混合物を熟成することによって、さらに高品質の水酸化カルシウムを得ることができる。この熟成は反応混合物を60～170℃、好ましくは80～120℃、最も好ましくは90～100℃の温度で、5分～3時間、
10 好ましくは10分～2時間、より好ましくは20分～1時間実施することができる。

(粉砕)

さらに反応終了後、もしくは熟成終了後、必要に応じて得られた水酸化カルシウムを懸濁液中にて湿式ボールミルなどの粉砕手段で粉砕することもできる。また、乾燥後、得られた水酸化カルシウムを気流式分級機、気流式粉砕機等で粉砕
15 することができる。粉砕することによって平均2次粒子径が2 μmより小さい粒子を得ることができる。

(表面処理)

本発明の水酸化カルシウムは、所望により、それ自体公知の表面処理剤により、
20 表面処理することもできる。表面処理により、樹脂等への相溶性を改良することができる。

かかる表面処理剤としては、例えば、(a) 高級脂肪酸、(b) 高級脂肪酸のアルカリ金属塩、(c) 高級アルコールの硫酸エステル、(d) アニオン系界面活性剤、(e) リン酸エステル、(f) カップリング剤（シラン系、チタネート系、アルミニウム系）、(g) 多価アルコールの脂肪酸エステル、並びに(h) ソルピタン脂肪酸エステル、(i) 珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる化合物が挙げられる。
25

表面処理剤として好ましく用いられるものを例示すれば次のとおりである。

(a) ステアリン酸、エルカ酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ベヘニン酸等の炭素数10以上の高級脂肪酸；

(b) 前記高級脂肪酸のアルカリ金属塩；

(c) ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコールの硫酸エステル；

(d) ポリエチレングリコールエーテルの硫酸エステル、アミド結合硫酸エステル、エステル結合硫酸エステル、エステル結合スルホネート、アミド結合スルホン酸塩、エーテル結合スルホン酸塩、エーテル結合アルキルアリールスルホン酸塩、エステル結合アルキルアリールスルホン酸塩、アミド結合アルキルアリールスルホン酸塩等のアニオン系界面活性剤；

(e) オルトリン酸とオレイルアルコール、ステアリルアルコール等のモノまたはジエステルまたは両者の混合物であって、それらの酸型またはアルカリ金属塩またはアミン塩等のリン酸エステル；

(f) ビニルエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロフォスフェート)チタネート、イソプロピルトリス(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート等のチタネート系カップリング剤；アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤；

(g) グリセリンモノステアレート、グリセリンモノオレエート等の多価アルコールの脂肪酸エステル。

(h) ソルビタンモノステアレート

(i) $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 H_2PO_4^- 、 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$ 、 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ 、 HPO_4^{2-} 、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$

2^- 、 PO_4^{3-} 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 、 SiO_4^{4-} または $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ 等を有する珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物。

水酸化カルシウム粒子の表面処理は、それ自体公知の湿式または、乾式法により実施できる。例えば湿式法としては、水酸化カルシウム粒子のスラリーに表面
5 処理剤を液状またはエマルジョン状に加え、約100℃までの温度で機械的に十分混合すればよい。乾式法としては、水酸化カルシウム粒子をヘンシェルミキサー等の混合器により攪拌し、表面処理剤を液状、エマルジョン状、固形状に加え、加熱または非加熱下に、十分混合すればよい。表面処理剤の添加量は、適宜選択できるが、水酸化カルシウム粒子の重量に基づいて、約10重量%以下とするの
10 が好ましい。

表面処理をした水酸化カルシウム粒子は、必要により、例えば水洗、脱水、造粒、乾燥、粉碎、分級等の手段を適宜選択して実施し、最終製品形態とすることができる。

<樹脂組成物>

15 本発明の樹脂組成物は、合成樹脂100重量部および上記式(1)で表わされる水酸化カルシウム0.1~10重量部、好ましくは0.2~7重量部、さらに好ましくは0.5~3重量部からなる組成物である。

(合成樹脂)

合成樹脂は、通常、成形品として使用されるものであればよい。その例として
20 はポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、ポリブテン、ポリ・4-メチルペンテン-1等の如き $\text{C}_2\sim\text{C}_8$ オレフィン(α -オレフィン)の重合体もしくは共重合体、これらオレフィンとジエンとの共重合体類、エチレン-アクリレート共重合体、ポリスチレン、ABS樹脂、AAS樹脂、AS樹脂、MBS樹脂、エチレン/塩ビ共重合体樹脂、エチレン酢ビコポリマー樹脂、エチ
25 レン-塩ビ-酢ビグラフト重合樹脂、塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエリレン、塩素化ポリプロピレン、塩ビプロピレン共重合体、酢酸ビニル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、

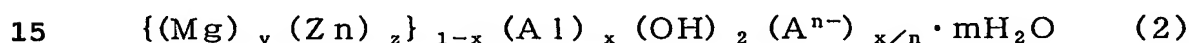
ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、メタクリル樹脂等の熱可塑性樹脂、さらに、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、尿素樹脂等の熱硬化性樹脂およびEPDM、ブチルゴム、イソpreneゴム、SBR、NBR、クロロスルホン化ポリエチレン、
 5 NIR、ウレタンゴム、ブタジエンゴム、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム等の合成ゴムを例示することが出来る。

本発明の樹脂組成物は、これらの合成樹脂と上記式(1)で表わされる水酸化カルシウムをロールなどで混練することにより製造することができる。

(ハイドロタルサイト)

10 本発明の樹脂組成物は、式(1)で表わされる水酸化カルシウムに加えて、合成樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.2~7重量部、さらに好ましくは0.5~3重量部のハイドロタルサイトを含有することが好ましい。ハイドロタルサイトは合成品でも、天然品でもよい。

ハイドロタルサイトは、下記式(2)



で表されるものが好ましい。

前記式(2)において、 A^{n-} はn価のアニオンを示し、具体例としては、 ClO_4^- 、 SO_4^{2-} および CO_3^{2-} が挙げられるが、 CO_3^{2-} が好ましい。

また前記式(2)において $(y+z)$ は1であり、 x は $0.1 \leq x \leq 0.5$ を満足し、好ましくは $0.2 \leq x \leq 0.4$ を満足する値である。
 20

さらに y は、 $0.5 \leq y \leq 1$ を満足し、好ましくは $0.7 \leq y \leq 1$ を満足する値である。さらに z は、 $0 \leq z \leq 0.5$ を満足し、好ましくは $0 \leq z \leq 0.3$ を満足する値である。 m は、 $0 \leq m < 1$ を満足し、好ましくは $0 \leq m \leq 0.7$ を満足する値である。

25 ハイドロタルサイトは、レーザー回折散乱法で測定された平均2次粒子径が2 μm 以下であること、つまりほとんどの粒子が2次凝集していない1次粒子であることが好ましく、さらに好ましくは平均2次粒子径が0.4~1.0 μm の粒子である。

さらにハイドロタルサイトは、BET法により測定された比表面積が $1 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $5 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

- ハイドロタルサイトを製造する方法や条件は何等制限されない。ハイドロタルサイトを
5 得るための原料および製造条件はそれ自体公知であり、基本的には、公知の方法に従って製造することができる（例えば特公昭46-2280号公報およびその対応する米国特許第3650704号明細書；特公昭47-32198号公報およびその対応する米国特許第3879525号明細書；特公昭50-30039号公報；特公昭48-29477号公報；特公昭51-29129号公報等を参照）。
- 10 ハイドロタルサイトを工業的規模で多量に生産するために使用される原料は、アルミニウム源として硫酸アルミニウムおよび塩化アルミニウム、アルミン酸ソーダ、および水酸化アルミニウム、マグネシウム源として海水、塩化マグネシウム（ブライン、イオン苦汁）、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウムさらにアルカリ源としては、工業用の苛性ソーダが適しており、天然の石灰は精製が困難で
15 ありあまり好ましくない。さらに炭酸イオンの原料としては工業用の炭酸ソーダまたは炭酸ガスを使用できる。

ハイドロタルサイトは焼成して使用することも可能である。焼成温度は、好ましくは 200°C 以上、さらに好ましくは 230°C 以上である。

- ハイドロタルサイトは表面処理されたものが好ましい。表面処理剤は、式（1）
20 で表わされる水酸化カルシウムの表面処理剤と同じものを同じ方法で適用することができる。

- 式（1）で表される水酸化カルシウム（CH）とハイドロタルサイト（HT）の合成樹脂への配合割合（重量）は、 $\text{CH}/\text{HT} = 1/9 \sim 9/1$ であることが好ましく、より好ましくは $1/9 \sim 7/3$ であり、さらに好ましくは $2/8 \sim 6/4$ である。焼成したハイドロタルサイト（HT）の場合は、 $\text{CH}/\text{HT} = 1/9 \sim 9/1$ が好ましく、より好ましくは $2/8 \sim 8/2$ である。
25

合成樹脂中に含有するCHとHTとの合計量は、合成樹脂100重量部に対し、0.1～10重量部、好ましくは0.2～7重量部、さらに好ましくは0.5～

5 重量部である。

なお、合成樹脂安定剤としての水酸化カルシウムおよびハイドロタルサイト中に鉄化合物、マンガン化合物等を多く含んでいると、樹脂に配合した場合、樹脂の耐熱劣化性を悪くするので、鉄化合物およびマンガン化合物の合計含有量が金

5 属 (Fe + Mn) に換算して 0.02 重量% 以下が望ましい。

合成樹脂がポリ塩化ビニルやフッ素ゴムであり、珪素系化合物がシリカであることが好ましい。

本発明の樹脂組成物は、上記成分以外にも慣用の他の添加剤を配合してもよい。このような添加剤としては、例えば酸化防止剤、帯電防止剤、顔料、発泡剤、可
10 塑剤、充填剤、補強剤、有機ハロゲン難燃剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤等を例示できる。

<成形品>

本発明は上記樹脂組成物からなる成形品を包含する。該成形品として、チューブ、パイプ、継手、フィルム、電線用ケーブル被覆材、窓枠、食品用包装容器、
15 電子機器用の筐体または部品、自動車用部品等が挙げられる。

<合成樹脂用安定剤>

本発明の合成樹脂用安定剤は、上記式 (1) で表わされる水酸化カルシウム (CH) からなる。さらにハイドロタルサイト (HT) を含むことが好ましい。ハイドロタルサイトは上記式 (2) のものが好ましい。

20 CHとHTとの配合割合 (重量) は、 $CH/HT = 1/9 \sim 9/1$ であることが好ましく、より好ましくは $1/9 \sim 7/3$ であり、さらに好ましくは $2/8 \sim 6/4$ である。焼成されたハイドロタルサイト (HT) の場合は、 $CH/HT = 1/9 \sim 9/1$ が好ましく、より好ましくは $2/8 \sim 8/2$ である。

実施例

25 以下、実施例を掲げて本発明を詳述する。X線回折、BET比表面積および平均2次粒子径は、以下の方法で測定した。

X線回折:

理学電機 (株) 製 RINT2200V型X線回折装置にてX線回折法により測

定した。

BET比表面積：

湯浅アイオニックス（株）製全自動表面積測定装置マルチソープ12型測定装置により窒素吸着法で測定した。

5 平均2次粒子径：

日機装（株）製マイクロトラックHRA型レーザー光回折散乱法粒度分布測定器により測定した。

（実施例1～3）

3L容ビーカーに水道水1.5Lおよび珪素系化合物として、塩野義製薬株式
10 会社製含水二酸化珪素（カープレックス#80、SiO₂含量95重量%）を、
生成する水酸化カルシウムに対して、0.3重量%（0.9g）、0.5重量%（1.
5g）および1.0重量%（3.0g）を入れ、水温を約60℃に昇温後、生石
灰（ウベマテリアルズ株式会社製カルシード）225gを攪拌下に投入し消化反
15 応せしめた。その後、90℃で30分間攪拌した（反応温度は90℃以上に自生
熱で上昇する）。冷却後、200メッシュの篩を通過させ、ろ過、脱水、乾燥、粉
砕した。得られた粉末のX線回折パターンは、水酸化カルシウムだけであった。
したがって二酸化珪素が固溶した水酸化カルシウムが生成していることがわかっ
た。この固溶水酸化カルシウムのBET比表面積、平均2次粒子径、Aⁿ-および
xを表1に示す。

20 （実施例4）

実施例1において、珪素系化合物を、アルミニウム系化合物として協和化学工
業株式会社製乾燥水酸化アルミニウムゲル（S-100、Al含量28.6重量%）
2.5重量%（7.5g）とした以外は実施例1と同様に処理した。得られた粉
末のX線回折パターンは、水酸化カルシウムだけであった。したがって酸化アル
25 ミニウムが固溶した水酸化カルシウムが生成していることがわかった。この固溶
水酸化カルシウムのBET比表面積、平均2次粒子径、Aⁿ-およびxを表1に示
す。

（実施例5）

実施例 1 において、珪素系化合物を燐系化合物としてオルガノ株式会社製ポリリン酸ナトリウム（ポリリン酸ナトリウム 26 重量%、メタリン酸ナトリウム 72 重量%、無水ピロリン酸ナトリウム 2 重量%）5 重量%（15 g）とした以外は実施例 1 と同様に処理した。得られた粉末の X 線回折パターンは、水酸化カルシウムだけであった。したがってリン酸が固溶した水酸化カルシウムが生成していることがわかった。この固溶水酸化カルシウムの BET 比表面積、平均 2 次粒子径、 A^{H} および x を表 1 に示す。

（実施例 6 および 7）

実施例 1 において、珪素系化合物を無機酸として 1 mol/L 硝酸 20 mL または 1 mol/L 塩酸 20 mL とする以外は実施例 1 と同様に処理した。得られた粉末の X 線回折パターンは、水酸化カルシウムだけであった。したがって無機酸が固溶した水酸化カルシウムが生成していることがわかった。この固溶水酸化カルシウムの BET 比表面積、平均 2 次粒子径、 A^{H} および x を表 1 に示す。

（実施例 8 ～ 11）

実施例 1 において、珪素系化合物を有機酸およびその塩として、クエン酸ナトリウム（含量 99 重量%）1.0 重量%（3 g）、2.0 重量%（6 g）、3.0 重量%（9 g）または酒石酸（含量 97 重量%）1.0 重量%（3 g）とする以外は実施例 1 と同様に処理した。得られた粉末の X 線回折パターンは、水酸化カルシウムだけであった。したがって有機酸が固溶した水酸化カルシウムが生成していることがわかった。この固溶水酸化カルシウムの BET 比表面積、平均 2 次粒子径、 A^{H} および x を表 1 に示す。

（実施例 12 および 13）

実施例 1 の含水二酸化珪素 0.5 重量% および 1.0 重量% 添加で得られた水酸化カルシウム懸濁液を、容量 1 L のオートクレープに入れ、120℃で 2 時間水熱処理を行った。冷却後、200 メッシュの篩を通過させ、ろ過、脱水、乾燥、粉碎した。この固溶水酸化カルシウムの BET 比表面積、平均 2 次粒子径、 A^{H} および x を表 1 に示す。

（実施例 14 および 15）

実施例 1 の含水二酸化珪素 0.5 重量%および実施例 5 のクエン酸ナトリウム 2.0 重量%添加で得られた水酸化カルシウム懸濁液を、80℃に昇温後、攪拌下に5重量%ステアリン酸ソーダ液（80℃）を加えて表面処理を行った。冷却後、200メッシュの篩を通過し、ろ過、脱水、乾燥、粉碎した。なお、ステアリン酸ソーダ添加量は水酸化カルシウム表面を単分子層で覆える量とした。この固溶水酸化カルシウムのBET比表面積、平均2次粒子径、 A^{n-} および x を表1に示す。

（実施例 16）

実施例 1 の含水二酸化珪素 0.5 重量%添加で得られた水酸化カルシウム懸濁液を、湿式ボールミルとして、シンマルエンタープライゼス製ダイノーミルを用いて、ガラスビーズ径0.5mm、ディスク周速10m/s、スラリー供給量250L/hの条件で粉碎し、ろ過、脱水、乾燥、粉碎した。この固溶水酸化カルシウムのBET比表面積、平均2次粒子径、 A^{n-} および x を表1に示す。

（実施例 17～19）

実施例 1 において、消化反応終了後の熟成（90℃で30分攪拌する）をしないこと以外は実施例 1 と同様に処理した。得られた固溶水酸化カルシウムのBET比表面積、平均2次粒子径、 A^{n-} および x を表1に示す。

（実施例 20）

2m³の反応槽に水500Lを投入し、攪拌下に、3mol/Lの水酸化ナトリウム427LとSiO₂として6.6mol/Lの3号珪酸ソーダ（水ガラス）4.0Lおよび4mol/L塩化カルシウム160Lを、おのおの30分で投入し、40℃で30分間、反応させる。この反応物をろ過、乾燥し、粉碎した。得られた固溶水酸化カルシウムのBET比表面積、平均2次粒子径、 A^{n-} および x を表1に示す。

25 （比較例 1）

3L容ビーカーに水道水1.5リットル入れ水温を約60℃に昇温後、攪拌下に生石灰225gを投入し消化反応する。その後、90℃で30分間攪拌した（反応温度は90℃以上に自生熱で昇温する。）。冷却後、200メッシュの篩を通過

させ、ろ過、脱水、乾燥、粉碎した。得られた非固溶水酸化カルシウムのBET比表面積、平均2次粒子径を表1に示す。

(比較例2)

- 3 L容ビーカーに水道水1.5リットル入れ水温を約60℃に昇温後、攪拌下に生石灰225 gを投入し消化反応する。得られた水酸化カルシウム水溶液に、珪素系化合物として塩野義製薬株式会社製含水二酸化珪素（カープレックス#80、SiO₂含量95重量%）を、水酸化カルシウム収量の0.5重量%に相当する量を添加し、90℃で30分間攪拌した。冷却後、200メッシュの篩を通過させ、ろ過、脱水、乾燥、粉碎した。得られた非固溶水酸化カルシウムのBET比表面積、平均2次粒子径を表1に示す。

表 1 (その 1)

実施例 番号	添加剤の種類 および添加量	熟成条件	BET 比 表面積 (m^2/g)	平均 2 次 粒子径 (μm)	表面 処理	A ⁿ⁻	x	合成法
1	含水二酸化珪素, 0.3 重量%	90℃, 0.5 時間	28.3	3.50	なし	$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	0.006	消化法
2	含水二酸化珪素, 0.5 重量%	90℃, 0.5 時間	30.8	3.31	なし	$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	0.01	消化法
3	含水二酸化珪素, 1.0 重量%	90℃, 0.5 時間	35.8	2.95	なし	$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	0.02	消化法
4	アルミニウム, 2.5 重量%	90℃, 0.5 時間	15.0	6.32	なし	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	0.05	消化法
5	ホウリン酸ナトリウム, 5.0 重量%	90℃, 0.5 時間	18.0	6.80	なし	H_2PO_4^-	0.1	消化法
6	1mol/L 硝酸, 20ml	90℃, 0.5 時間	8.6	3.83	なし	NO_3^-	0.016	消化法
7	1mol/L 塩酸, 20ml	90℃, 0.5 時間	9.5	3.79	なし	Cl^-	0.01	消化法
8	クエン酸ナトリウム, 1.0 重量%	90℃, 0.5 時間	30.0	2.38	なし	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$	0.02	消化法
9	クエン酸ナトリウム, 2.0 重量%	90℃, 0.5 時間	28.3	2.57	なし	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$	0.04	消化法
10	クエン酸ナトリウム, 3.0 重量%	90℃, 0.5 時間	22.0	2.71	なし	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$	0.06	消化法
11	酒石酸, 1.0 重量%	90℃, 0.5 時間	23.0	2.55	なし	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5^-$	0.02	消化法

表 1 (その 2)

実施例 番号	添加剤の種類 および添加量	熟成条件	BET 比表面積 (m^2/g)	平均 2 次 粒子径 (μm)	表面 処理	A^{n-}	x	合成法
12	含水二酸化珪素, 0.5 重量%	120°C, 2 時間	31.0	3.50	なし	$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	0.01	消化法
13	含水二酸化珪素, 1.0 重量%	120°C, 2 時間	36.0	3.00	なし	$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	0.02	消化法
14	含水二酸化珪素, 0.5 重量%	90°C, 0.5 時間	28.0	3.15	あり	$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	0.01	消化法
15	クエン酸ナトリウム, 2.0 重量%	90°C, 0.5 時間	26.0	2.80	あり	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$	0.04	消化法
16	含水二酸化珪素, 0.5 重量%	90°C, 0.5 時間	31.0	0.90	なし	$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	0.01	消化法
17	含水二酸化珪素, 0.3 重量%	なし	26.5	3.65	なし	$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	0.006	消化法
18	含水二酸化珪素, 0.5 重量%	なし	29.0	3.42	なし	$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	0.01	消化法
19	含水二酸化珪素, 1.0 重量%	なし	33.0	3.00	なし	$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	0.02	消化法
20	珪酸ソーダ, 26.4mol	なし	30.0	3.50	なし	$\text{SiO}(\text{OH})_3^-$	0.066	反応法
比較例 1	添加せず	90°C, 0.5 時間	1.9	6.48	なし	—	—	消化法
比較例 2	含水二酸化珪素, 0.5 重量%	90°C, 0.5 時間	7.0	5.02	なし	—	—	消化法

以下の実施例においては、(1) 平均2次粒子径、(2) BET比表面積、(3) SiO_2 の分析、(4) Al_2O_3 、(5) 金属分析の各測定は、下記の測定法によって測定された値を意味する。

5 (1) 平均2次粒子径；

MICROTRAC粒度分析計SPAタイプ [LEEDS & amp; N
ORTHROP INSTRUMENTS社製] を用いてレーザー回折散乱法により測定する。すなわち試料粉末700mgを70mlの水に加えて、超音波 (N
ISSEI社製、MODEL US-300、電流300 μ A) で3分間分散処
10 理した後、その分散液の2~4mlを採って、250mlの脱気水を収容した上
記粒度分析計の試料室に加え、分析計を作動させて8分間その懸濁液を循環した
後、粒度分布を測定する。合計2回の測定を行い、それぞれの測定について得ら
れた50%累積2次粒子径の算術平均値を算出して、試料の平均2次粒子径とす
る。

15 (2) BET法比表面積；

液体窒素の吸着法により測定する。即ち、液体窒素吸着法装置 (ユアサイオ
ニクス社製NOVA2000) を用いて測定する。試料粉末0.5gを測定用専
用セルに正確に秤り取り、真空度10mTorr以下、105℃で30分間、前処
理をする (装置：ユアサイオニクス社製Flovac Degasser)。前
20 処理後、セルを冷却し、測定装置室に入れ比表面積を測定する。

(3) SiO_2 の分析；

吸光光度法により分析する。即ち、試料粉末0.5gを正確に白金ルツボに秤
量し、ホウ酸2gと無水炭酸ナトリウム3gを加え混合する。950℃で2時間
熔融後、冷却し希塩酸40mlに溶かしイオン交換水を加え250mlとする。
25 溶液25mlを取り、100mlメスフラスコに移しモリブデン酸アンモニウム
溶液 (10%液) 5mlを加え、さらにイオン交換水を加え100mlとし測定
用溶液とする。定量は分光光度計装置 (日立製作所社製ダブルビーム分光光度計
150-20型) を用いて420nmの吸光度を測定する。

(4) Al_2O_3 の分析；

キレート法により分析する。即ち、試料粉末0.5gを100mlビーカーに正確に秤量し、希塩酸20mlと過塩素酸15mlを加え150～200℃で30分間加熱する。加熱後、冷却水を加え不溶物を定量用ろ紙でろ過・洗浄する。

- ろ液と洗液を併せ正確に250mlにし測定用溶液とする。測定用溶液25mlを取りイオン交換水を加えpHを3.0に調節する。測定用pH調節溶液に指示薬Cu-PAN溶液を加え、沸騰するまで加熱しながら0.01mol/l-E DTA 2Na溶液で滴定する。滴定の終点は1分間以上加熱しても橙黄色に変色しない点とする。

10 (5) 金属分析

試料粉末0.5gを100mlビーカーに正確に秤量し、希塩酸10mlを加え加熱溶解する。冷却後、100mlメスフラスコに移しイオン交換水を加え100mlとし測定用溶液とする。定量はICP発光分光分析装置（セイコーインスツルメンツ社製SPS1500VR）を用いてMn=257.610nmおよびFe=259.940nmの吸光度を測定する。

- 15

（実施例21～25）

2m³容の反応槽に4NのNaOH 360Lと、水ガラス（398g/L）を表2に示す量を入れ、さらに4mol/LのCaCl₂ 165Lを入れ、40℃で5分間反応させた。得られた反応物をろ過、乾燥し、粉碎し、固溶水酸化カルシウムCH21～25を得た。CH21～25の化学分析および物性測定結果は、表3のとおりである。

- 20

（実施例26および27）

2m³容の反応槽に4NのNaOH 360Lと、アルミン酸ソーダ（323g/L）を表2に示す量を入れ、さらに4mol/LのCaCl₂ 165Lを入れ、40℃で5分間反応させた。得られた反応物をろ過、乾燥し、粉碎し、固溶水酸化カルシウムCH26およびCH27を得た。CH26およびCH27の化学分析および物性測定結果は、表3のとおりである。

- 25

（実施例28～30）

2 m³容の反応槽にH₂O 1 m³と水ガラス (398 g/L)を表2に示した量入れ、反応槽内の温度を60℃に調節した。その後、さらに生石灰を27 kg入れた。生石灰の投入により、消化熱で温度は90℃程度に上昇する。その状態で30分間反応させた。得られた反応物をろ過、乾燥し、粉碎し、固溶水酸化カルシウムCH₂8~30を得た。CH₂8~30の化学分析および物性測定結果は、表3のとおりである。

(比較例3)

2 m³容の反応槽で4NのNaOH 360 Lと、CaCl₂ (4 mol/L) 165 Lとを40℃で5分間反応し、ろ過、乾燥し、粉碎し、非固溶水酸化カルシウムCHCE3を得た。CHCE3の化学分析および物性測定結果は、表3のとおりである。

表2

番号	反応時の添加剤	反応時の添加剤の量
実施例 21	水ガラス	0.6 L
実施例 22	〃	1.2 L
実施例 23	〃	3.6 L
実施例 24	〃	6.0 L
実施例 25	〃	8.4 L
実施例 26	アルミン酸ソーダ	4.5 L
実施例 27	〃	7.6 L
実施例 28	水ガラス	0.8 L
実施例 29	〃	2.4 L
実施例 30	〃	4.0 L

表 3

実施例番号		比較例 3	21	22	23	24	25	26	27
Ca(OH) ₂ への 添加量	SiO ₂ :重量% (実測値:重量%)	0	0.5 (0.49)	1.0 (1.0)	3.0 (2.8)	5 (4.5)	7 (6.9)	—	—
	Al ₂ O ₃ :重量% (実測値:重量%)	—	—	—	—	—	—	3 (2.9)	5 (4.9)
Ca(OH) ₂ の 固溶	平均 2 次粒子径 (μm)	1.2	0.5	0.7	0.9	1.9	2.0	1.6	1.4
	BET (m ² /g)	9.8	11.0	13.9	21.9	25.7	27.3	10.5	12.1
	A ⁺	—	SiO(OH) ₃ ⁻	SiO(OH) ₃ ⁻	SiO(OH) ₃ ⁻	SiO(OH) ₃ ⁻	SiO(OH) ₃ ⁻	Al(OH) ₄ ⁻	Al(OH) ₄ ⁻
	X	—	0.01	0.02	0.06	0.1	0.14	0.06	0.1
番号		CHCE3	CH21	CH22	CH23	CH24	CH25	CH26	CH27
合成法		反応法	反応法	反応法	反応法	反応法	反応法	反応法	反応法

表 3 (つづき)

実施例番号		28	29	30
Ca(OH) ₂ への 添加量	SiO ₂ :重量% (実測値:重量%)	1.0 (1.0)	3.0 (2.9)	5.0 (4.9)
	Al ₂ O ₃ :重量% (実測値:重量%)	—	—	—
Ca(OH) ₂ の 固溶	平均 2 次粒子径 (μm)	3.0	1.9	1.6
	BET (m ² /g)	33.0	36.0	38.0
	A ⁺	SiO(OH) ₃ ⁻	SiO(OH) ₃ ⁻	SiO(OH) ₃ ⁻
	X	0.02	0.06	0.1
番号		CH28	CH29	CH30
合成法		消化法	消化法	消化法

(実施例 3 1 ~ 3 7 および比較例 4) 樹脂組成物

- 実施例 2 1 ~ 2 7 および比較例 3 で得られた固溶水酸化カルシウム (CH₂ 1 ~ 2 7) または非固溶水酸化カルシウム CHCE 3 を安定剤として、下記に示す
- 5 配合組成の樹脂組成物を調製した。熱安定性の測定は、以下のように行なった。即ち、樹脂組成物をロールを用いて 1 8 0 °C、5 分間混練し、0. 7 mm のロールシートを作成した。このシートを 5 cm × 8 cm のサイズに切り取り、1 8 0 °C ギアオープン中に入れて、1 0 分毎に取り出し熱安定性を評価した。評価は、着色によって現れた樹脂の劣化度により行い、一定の黒さに黒化した時間を測定
- 10 するとともに、熱安定性初期の色を評価した。結果を表 4 に示す。

配合組成

15	ポリ塩化ビニル (重合度 7 0 0)	1 0 0	PHR
	ステアリン酸亜鉛	0. 3	PHR
	ステアロイルベンゾイルメタン	0. 2	PHR
	安定剤	1. 0	PHR
	ジペンタエリスリトール	0. 2	PHR

(比較例 5)

- 塩野義製薬株式会社製、含水二酸化珪素 (カープレックス # 8 0、S i O₂ 含量 9 5 %) を熱安定剤として、実施例 3 1 と同様の樹脂組成物を調製し、熱安定
- 20 性を測定した。結果を表 4 に示す。

(比較例 6)

- 消石灰 5 0 k g と、塩野義製薬株式会社製、含水二酸化珪素粉末 (カープレックス # 8 0、S i O₂ 含量 9 5 %) 1. 5 k g を、V ブレンダーにて 2 時間混合し、試験試料とした。これを実施例 3 1 と同様の樹脂組成物を調製し、熱安定性
- 25 を測定した。結果を表 4 に示す。

表 4 樹脂組成物

番号	使用した 固溶 Ca (OH) ₂ 番号	水酸化カルシウムに 固溶した添加剤	水酸化カルシウムに 対する添加剤量 (重量%)	熱安定性 初期の色*	黒化時間**
比較例 4	CHCE3	—	—	+++++	100
実施例 31	CH21	二酸化珪素	0.5	++	114
実施例 32	CH22	二酸化珪素	1.0	+	129
実施例 33	CH23	二酸化珪素	3.0	+	157
実施例 34	CH24	二酸化珪素	5.0	+	143
実施例 35	CH25	二酸化珪素	7.0	++	143
実施例 36	CH26	酸化アルミニウム	3.0	+	129
実施例 37	CH27	酸化アルミニウム	5.0	+	129
比較例 5	—	—	—	黒色	測定不能
比較例 6	—	二酸化珪素	3.0	+++++	90

*) 熱安定性初期の色: 無色透明を+とし、淡黄色透明を++++とし、その間の色の差を+の数で表した。

**) 黒化時間: 比較例 4 の黒化までの時間を 100 とした。

(実施例 38) 表面処理

実施例 23 で得られた固溶水酸化カルシウム (CH23) を 60℃、30 分加熱熟成した。その後、表 5 に示した A、B、J、L2 および L1 の表面処理剤 1 kg に NaOH 5 L と、H₂O 20 L を加え、攪拌し、熟成した CH23 に注加し 60℃ に加温し表面処理を行い、表面処理した固溶水酸化カルシウム CH23-A、CH23-B、CH23-J、CH23-L2、CH23-L1 を調製した。ただし、CH23-L2 では、表面処理剤 1 kg を熟成した CH23 に注加した。

これらの表面処理された CH23 を用いた以外は実施例 31 と同じ樹脂組成物を調製し、熱安定および初期着色テストをした。結果を表 6 に示す。表 6 に示すとおり表面処理剤による差はなかった。

表 5

固溶 Ca(OH) ₂ 番号	表面処理剤名 (略称)
CH23-A	ステアリン酸 (A)
CH23-B	オレイン酸 (B)
CH23-J	リン酸エステル (J)
CH23-L2	ビニルシラン (L2)
CH23-L1	ラウリン酸 (L1)

表 6

固溶 Ca(OH) ₂ 番号	熱安定性の初期の色	黒化時間 (分)
CH23-A	無色透明	55
CH23-B	無色透明	55
CH23-J	無色透明	55
CH23-L2	無色透明	55
CH23-L1	無色透明	55

(実施例 39) 固溶水酸化カルシウムの調製

2m³容の反応槽に4NのNaOH 360Lと、水ガラス(398g/L)を
表7に示す量を入れ、さらに4mol/LのCaCl₂ 165Lを入れ、4
0℃で5分間反応させた。得られた反応物をろ過、乾燥し、粉碎し、固溶水酸化
5 カルシウムCH39を調製した。CH39の化学分析および物性測定結果は、表
8のとおりである。

(実施例 40および41)

実施例39の水ガラスの代わりに、合成非晶質シリカ(SiO₂=93wt%)
を表7に示す量だけ用いたほかは、実施例39と同じ方法で固溶水酸化カルシウ
10 ムCH40およびCH41を調製した。CH40およびCH41の化学分析およ
び物性測定結果は、表8の通りである。

(実施例 42および43)

実施例39の水ガラスの代わりに、テトラエトキシシラン(SiO₂=28重
量%)を表7に示す量だけ用いたほかは、実施例39と同じ方法で固溶水酸化カ
15 ルシウムCH42およびCH43を調製した。CH42およびCH43の化学分
析および物性測定結果は、表8の通りである。

表7

番号	反応時の添加剤	反応時の添加剤の量
CH39	水ガラス	0.06L
CH40	合成非晶質シリカ	0.53kg
CH41	合成非晶質シリカ	1.05kg
CH42	テトラエトキシシラン	1.8L
CH43	テトラエトキシシラン	2.7L

表 8

Ca(OH) ₂ への添加量		実施 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43
SiO ₂ :重量%		0.05	1.0	2.0	1.0	1.5
(実測値:重量%)		(0.1)	(0.9)	(1.7)	(0.9)	(1.4)
固溶 Ca(OH) ₂ 番号		CH39	CH40	CH41	CH42	CH43
A ¹⁺		SiO(OH) ₃ ⁻	SiO(OH) ₃ ⁻	SiO(OH) ₃ ⁻	SiO ₄ ⁻	SiO ₄ ⁻
x		0.001	0.02	0.04	0.02	0.03
SiO ₂ 固溶 Ca(OH) ₂	平均 2 次粒子径 (μm)	1.2	1.09	1.7	0.8	0.8
	BET (m ² /g)	11.5	15.5	20.7	16.1	19.8
	合成法	反応法	反応法	反応法	反応法	反応法

(参考例1) HT1の調製

精製ブライン ($\text{MgCl}_2 = 312.1 \text{ g/L}$) を濃度調整用タンクに移し、
 硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 106.8 \text{ g/L}$) を加えて Mg 濃度 1.95 mol/L および Al 濃度 0.847 mol/L の混合水溶液 (A) を作った。次
 5 に苛性ソーダ (48.7%) を別の濃度調整用タンクに移し、炭酸ソーダ粉末 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 = 99.9\%$) および水を加えて NaOH 3 mol/L および Na_2CO_3 0.23 mol/L を含む水溶液 (B) を作った。

混合水溶液 (A) 1.18 L に対し水溶液 (B) 2.2 L の割合で、予め水を
 10 入れた反応槽に、攪拌下に滞留時間が 60 分となるように同時注加してハイドロ
 タルサイトの反応スラリーを得た。この反応スラリー 800 L を採取し、加熱熟
 成するためオートクレーブ中で $170^\circ\text{C} \times 6$ 時間攪拌しながら維持させた。冷却
 後スラリーを表面処理槽に移し、攪拌しながら 80°C まで加温し、予め 80°C の
 温水 50 L に溶かしたステアリン酸ソーダ ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa} = 93.4\%$)
 15 2 kg を徐々に投入し 30 分間攪拌を維持して表面処理を完了した。固形物を濾
 別、洗浄し、熱風乾燥機にて乾燥後ハンマーミル粉碎してサンプルとした。

得られた HT1 を分析した結果、組成式は

$\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ であった。

化学分析および物性測定結果を表 9 に示す。

20 (参考例2) HT2の調製

参考例1において、原料中、精製ブラインの代わりにイオン苦汁、および塩化
 亜鉛を用いたほかは、全く同様な装置を用い同様に反応した。すなわち、イオン
 苦汁 ($\text{MgCl}_2 = 168.2 \text{ g/L}$) を濃度調整用タンクに移し、塩化亜鉛 ($\text{ZnCl}_2 = 572.7 \text{ g/L}$)、硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 106.8 \text{ g/L}$)
 25 を加えて Mg 濃度 1.05 mol/L 、 Zn 濃度 0.42 mol/L および Al
 濃度 0.63 mol/L の混合水溶液を作る。この時、混合槽で硫酸カルシウム
 の沈殿を生じるので濾別し (A) 液とする。次に苛性ソーダ (NaOH 48.7%)
 を別の濃度調整用タンクに移し、炭酸ソーダ粉末 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 = 99.9\%$)、

および水を加えて NaOH 3mol/L 、 Na_2CO_3 0.225mol/L 水溶液 (B) を作る。

(A) 液 1L に対し (B) 液 1.4L の割合で、予め水を入れた反応槽に、攪拌下に滞留時間が 60 分となるように同時注加して HT の反応スラリーを得た。

- 5 この反応スラリー 800L を採取し、加熱熟成するためオートクレーブ中で $40^\circ\text{C} \times 6$ 時間攪拌しながら維持させた。冷却後スラリーを表面処理槽に移し、攪拌しながら 80°C まで加温し、予め 80°C の温水 50L に溶かしたステアリン酸ソーダ 1.3kg を徐々に投入し、 30 分間攪拌を維持して表面処理を完了した。固形物を濾別、洗浄し、再乳化後噴霧乾燥しサンプルとした。

- 10 得られた HT 2 の合成を分析した結果、組成式は

$\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot 0.55\text{H}_2\text{O}$ であ
った。化学分析および物性測定結果を表 9 に示す。

(参考例 3) HT 3 の調製

- 15 参考例 1 で得られたハイドロタルサイト化合物 HT 1 を 240°C で焼成しハイドロタルサイト化合物 HT 3 を調製した。化学分析および物性測定結果を表 9 に示す。

(参考例 4) HT 4 の調製

参考例 2 で得られた HT 2 を 240°C で焼成しハイドロタルサイト化合物 HT 4 を調製した。化学分析および物性測定結果を表 9 に示す。

表 9

20

	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4
ハイドロタルサイト番号	HT 1	HT 2	HT 3	HT 4
BET 法比表面積 (m^2/g)	10.4	7.1	9.4	8.0
平均 2 次粒子径 (μm)	0.4	0.5	0.4	0.7
Fe (wt %)	0.0019	0.0072	0.0030	0.0072
Mn (wt %)	0.0004	0.0004	0.0004	0.0003

(実施例 4 4～6 1 および比較例 7) 樹脂組成物

- 5 実施例 3 9 および 2 5 で得られた固溶水酸化カルシウム (CH 3 9 および CH 2 5)、参考例 1 および 2 で得られたハイドロタルサイト (HT 1 及び HT 2) および比較例 3 で得られた非固溶カルシウム (CHCE 3) を安定剤として、下記に示す配合組成 (A) の樹脂組成物を調製し、該樹脂組成物をロールを用いて 180℃×5 分間混練し、0.7 mm のロールシートを作成した。安定剤の組成は表 10 に示す。

- 10 熱安定性は、このシートを 5 cm×8 cm のサイズに切り取り、190℃ギアオープン中に入れて 10 分毎に取り出し評価した。評価は、着色によって現れた樹脂の劣化度により行い、一定の黒さに黒化した時間を測定するとともに、熱安定性初期の色を評価した。結果を表 10 に示す。

配合組成 (A)

15	ポリ塩化ビニル (重合度 700)	100 PHR
	ステアリン酸亜鉛	0.3 PHR
	ステアロイルベンゾイルメタン	0.2 PHR
	ジペンタエリスリトール	0.2 PHR
	安定剤	1.0 PHR

表 10

表 10

安定剤の組成 (重量比)

実施例 番号	比較 例 7	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
非固溶 水酸化カルシウム (CHCE3)	100																		
固溶 水酸化カルシウム (CH39)	100	100				95	90	80	50	40	30	20	10	5	90	50	10		
固溶 水酸化カルシウム (CH25)			100															50	50
ハイドラルサイト (HT1)				100		5	10	20	50	60	70	80	90	95				50	
ハイドラルサイト (HT2)					100										10	50	90		50
熱安定性 初期の色*	++++	+++	+++	++	+	+++	++	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
黒化時間**	100	100	100	125	120	105	110	120	150	150	200	150	150	150	120	150	100	150	150

その間の色の差を+の数で表した。

*) 熱安定性初期の色： 無色透明を+とし、淡黄色透明を++++とし、その間の色の差を+の数で表した。

**) 黒化時間： 実施例 44 の黒化までの時間を 100 とした。

(実施例 6 2 ～ 8 4 および比較例 8) 樹脂組成物

実施例 2 3、2 6 および 2 9 で得られた固溶水酸化カルシウム (CH 2 3、CH 2 6 および CH 2 9)、参考例 1 ～ 4 で得られたハイドロタルサイト類化合物 (HT 1 ～ 4) および比較例 3 で得られた非固溶カルシウム (CHCE 3) を安定剤とし、下記に示す配合組成 (B) の樹脂組成物を調製し、該樹脂組成物をロールを用いて 1 8 0℃×5 分間混練し、0. 7 mm のロールシートを作成した。熱安定性を実施例 4 4 と同様の方法で評価した。安定剤の組成、結果を表 1 1 に示す。

配合組成 (B)

10	ポリ塩化ビニル (重合度 1 0 0 0)	1 0 0 P H R
	ジベンゾイルメタン	0. 1 P H R
	ジペンタエリストール	0. 2 P H R
	Dキシオール G 3 2	0. 2 P H R
	ステアリン酸亜鉛	0. 8 P H R
15	ステアリン酸カルシウム	0. 4 P H R
	メタブレン P - 5 0 1	0. 5 P H R
	CCR	4. 0 P H R
	安定剤	1. 0 P H R

表 1 1

安定剤の組成 (重量比)												
実施例番号	比較例 8	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
非固溶水酸化カルシウム (CHCE3)	100											
固溶水酸化カルシウム (CH23)		100					80	60	50	40	20	80
固溶水酸化カルシウム (CH26)												
水酸化カルシウム化合物 (CH29)												
ハイドロタルサイト (HT1)			100				20	40	50	60	80	
ハイドロタルサイト (HT2)				100								20
ハイドロタルサイト (HT3)					100							
ハイドロタルサイト (HT4)						100						
熱安定剤の初期着色*	+++	+++	++	+	++	+++	+++	+	+	+	+	+
黒化時間**	80	100	100	100	120	40	100	110	120	110	110	90

*) 熱安定性初期の色: 無色透明を+とし、淡黄色透明を++++とし、その間の色の差を+の数で表した。

**) 黒化時間: 実施例 6 2 の黒化までの時間を 100 とした。

表11 つづき

実施例番号	安定剤の組成 (重量比)												
	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	
非固溶水酸化カルシウム (CHCE3)													
固溶水酸化カルシウム (CH23)	60	50	40	20	80	50	20	80	50	20			
固溶水酸化カルシウム (CH26)											50		
水酸化カルシウム化合物 (CH29)												50	
HT1 ナドナリサイト (HT1)											50	50	
HT2 ナドナリサイト (HT2)	40	50	60	80									
HT3 ナドナリサイト (HT3)					20	50	80						
HT4 ナドナリサイト (HT4)								20	50	80			
熱安定剤の初期着色*	+	++	++	++	+	++	++	++	++	++	+	+	
黒化時間**	100	100	100	100	130	110	100	70	90	100	130	130	

*) 熱安定性初期の色: 無色透明を+とし、淡黄色透明を++++とし、その間の色の差を+の数で表した。

**) 黒化時間: 実施例62の黒化までの時間を100とした。

(実施例 85～94 および比較例 9) 樹脂組成物

実施例 22、40 および 42 で得られた固溶水酸化カルシウム (CH₂2、CH₄0 および CH₄2)、参考例 1 で得られたハイドロタルサイト (HT1)、および比較例 3 で得られた非固溶カルシウム (CHCE3) を安定剤として、下記

5 に示す配合組成 (C) の樹脂組成物を調製し、該樹脂組成物をロールを用いて 180℃×5 分間混練し、0.7mm のロールシートを作成した。熱安定性を実施例 44 と同様の方法で評価した。安定剤の組成、結果を表 12 に示す。

配合組成 (C)

	ポリ塩化ビニル (重合度 1000)	100 PHR
10	ジベンゾイルメタン	0.1 PHR
	ジペンタエリストール	0.2 PHR
	Dキシオール G32	0.2 PHR
	ステアリン酸亜鉛	0.6 PHR
	ステアリン酸カルシウム	0.2 PHR
15	重質炭酸カルシウム	3.0 PHR
	安定剤	0.5 PHR

表 1 2

安定剤の組成(重量比)											
実施例番号	比較例 9	8 5	8 6	8 7	8 8	8 9	9 0	9 1	9 2	9 3	9 4
非固溶水酸化カルシウム (CHCE3)	100										
固溶水酸化カルシウム (CH 2 2)		100			80	60	50	40	20		
固溶水酸化カルシウム (CH 4 0)			100								50
固溶水酸化カルシウム (CH 4 2)				100						50	
ハイドロタルサイト (HT 1)					20	40	50	60	80	50	50
熱安定剤の初期の色*	+++	+++	+++	+++	++	++	+	+	+	+	+
黒化時間**	100	100	100	100	130	130	130	130	130	150	130

*) 熱安定性初期の色: 無色透明を+とし、淡黄色透明を++++とし、その間の色の差を+の数で表した。

**) 黒化時間: 実施例 8 5 の黒化までの時間を 100 とした。

(実施例 9 5)

実施例 3 8 で調製した CH 2 3 - A、CH 2 3 - B、CH 2 3 - J、CH 2 3 - L 2、CH 2 3 - L 1 と、参考例 1 で得られたハイドロタルサイト (HT 1) を 1 : 1 の割合 (重量) で安定剤として用い、配合組成 (B) に示す樹脂組成物を調製して、該樹脂組成物をロールを用いて 1 8 0 ° C × 5 分間混練し、0. 7 m m のロールシートを作成した。熱安定性を実施例 4 4 と同様の方法で評価した。結果を表 1 3 に示す。

表 1 3

実験 番号	固溶 Ca(OH) ₂ 番号	ハイドロタル サイト	熱安定性の 初期の色	黒化時間 (分)
A	CH 2 3 - A	HT 1	無色透明	1 5 0
B	CH 2 3 - B	HT 1	無色透明	1 5 0
J	CH 2 3 - J	HT 1	無色透明	1 5 0
L 2	CH 2 3 - L 2	HT 1	無色透明	1 5 0
L 1	CH 2 3 - L 1	HT 1	無色透明	1 5 0

10 (実施例 9 6 ~ 9 8 および比較例 1 0)

実施例 2 3 ~ 2 5 で得られた固溶水酸化カルシウム (CH 2 3 - 2 5) および比較例 3 で得られた非固溶水酸化カルシウム (CHCE 3) を安定剤とし、水冷されたロールを用いて下記に示す配合組成のフッ素ゴム組成物を作製し、1 次加硫を 1 7 0 ° C、1 5 分で行った。次に、2 次加硫を 2 3 0 ° C、2 4 時間で行い物性を測定した。測定結果を表 1 4 に示す。

配合組成

フッ素ゴム	DAI-EL G701 (ダイキン(株)製)	100 phr
MTブラック	Cancarb N-990 (カナダ Cancarb社製)	20 phr
MgO	MA-150 (協和化学工業(株)製)	3 phr
安定剤		6 phr

表14

実施例番号		96	97	98	比較例10
キュラスト; 170℃, 15Min	安定剤	固溶水酸化カルシウム CH23	固溶水酸化カルシウム CH24	固溶水酸化カルシウム CH25	非固溶水酸化カルシウム CHCE3
	ML (kg・f・cm)	1.4	1.5	1.5	1.5
	MH (kg・f・cm)	18.5	18.0	17.0	19.5
	Ts2 (分)	4.5	4.9	4.5	4.1
	Tc10 (分)	4.7	4.6	5.0	4.0
	Tc50 (分)	5.0	5.4	5.8	4.8
	Tc90 (分)	6.2	6.9	6.6	5.3
引張強度 (2次加硫後)	Tc95 (分)	7.1	7.5	7.3	7.3
	M100 (100%引張応力、kg・f/cm ²)	53	52	50	62
	TB (引張強度、kg・f/cm ²)	150	160	183	163
	EB (伸び、%)	200	220	240	180
硬度 HS		73	73	72	75
圧縮永久ひずみ 225℃, 24hrs		14	13	12	18

キュラスト: JIS K6300 により測定した。

引張強度: JIS K6251 により測定した。

硬度: JIS K6262 により測定した。

圧縮永久ひずみ: JIS K6262 により測定した。

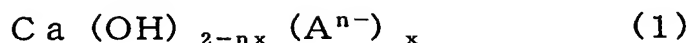
産業上の利用可能性

本発明の水酸化カルシウムは、酸中和剤やハロゲン捕捉剤等として合成樹脂の安定剤として有用である。また、本発明の樹脂組成物は、熱安定性、初期着色性

5 に優れるので各種成形分野へ利用することができる。

請求の範囲

1. 下記式(1)



- 5 (但し、式中nは1～4の整数、xは0.01～0.2の数、 A^{n-} は珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物に由来するアニオンを表す。)で表される水酸化カルシウム。

- 10 2. A^{n-} は、 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 H_2PO_4^- 、 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$ 、 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ 、 HPO_4^{2-} 、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 、 SiO_4^{4-} または $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ 、並びにこれらの混合物である請求項1に記載の水酸化カルシウム。

- 15 3. A^{n-} は、 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ または $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、並びにこれらの混合物である請求項1に記載の水酸化カルシウム。

4. 珪素系化合物が、珪酸アルカリ、珪酸塩、含水珪酸、無水珪酸、結晶性珪酸、非結晶性シリカおよび有機珪素化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項1に記載の水酸化カルシウム。
- 20

5. 燐系化合物が、~~燐酸、縮合燐酸、ポリ燐酸~~燐酸およびこれらの塩よりなる群から選ばれる少なくとも一種の燐系化合物である請求項1に記載の水酸化カルシウム。

25

6. アルミニウム系化合物が、アルミニウム塩、結晶性水酸化アルミニウムおよび無定形水酸化アルミニウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項1に記載の水酸化カルシウム。

7. 無機酸が、塩酸、硝酸および硫酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の無機酸である請求項1に記載の水酸化カルシウム。
- 5 8. 有機酸が、クエン酸、酒石酸、エチレンジアミンの四酢酸、リンゴ酸、コハク酸およびそれらの塩よりなる群から選ばれる少なくとも一種の有機酸である請求項1に記載の水酸化カルシウム。
9. レーザー回折散乱法により測定した平均2次粒子径が、0.1～10 μm である請求項1に記載の水酸化カルシウム。
- 10 10. BET法比表面積が5～40 m^2/g である請求項1に記載の水酸化カルシウム。
- 15 11. (a) 高級脂肪酸、(b) 高級脂肪酸のアルカリ金属塩、(c) 高級アルコールの硫酸エステル、(d) アニオン系界面活性剤、(e) リン酸エステル、(f) シラン系、チタネート系、アルミニウム系のカップリング剤、(g) 多価アルコールの脂肪酸エステル、(h) ソルビタン脂肪酸エステル並びに(i) 珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸または有機酸、
- 20 からなる群から選ばれる少なくとも一種の表面処理剤により表面処理されたものである請求項1に記載の水酸化カルシウム。
12. (i) 合成樹脂100重量部、および
- (ii) 下記式(1)
- 25
$$\text{Ca}(\text{OH})_{2-nx}(\text{A}^{n-})_x \quad (1)$$
- (但し、式中nは1～4の整数、xは0.001～0.2の数、 A^{n-} は珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物に由来するアニオンを表す。)

で表される水酸化カルシウム 0.1～10 重量部、
からなる樹脂組成物。

13. A^{n-} は、 $SiO(OH)_3^-$ 、 $Al(OH)_4^-$ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 $H_2PO_4^-$ 、
5 O_4^- 、 $C_6H_7O_7^-$ 、 $SiO_2(OH)_2^{2-}$ 、 $Si_2O_6(OH)_6^{2-}$ 、 HPO_4^{2-} 、
 $C_6H_6O_7^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 、 $C_6H_5O_7^{3-}$ 、 SiO_4^{4-} または $Si_4O_8(OH)_4^{4-}$ 、
並びにこれらの混合物である請求項 12 に記載の樹脂組成物。

14. A^{n-} は、 $SiO(OH)_3^-$ 、 $SiO_2(OH)_2^{2-}$ 、または $Al(OH)_4^-$ 、
10 並びにこれらの混合物である請求項 12 に記載の樹脂組成物。

15. 水酸化カルシウムが、レーザー回折散乱法により測定した平均 2 次粒子
径が、0.1～10 μm である請求項 12 に記載の樹脂組成物。

16. 水酸化カルシウムは、BET 法比表面積が 5～40 m^2/g である請求
15 項 12 に記載の樹脂組成物。

17. 水酸化カルシウムが、(a) 高級脂肪酸、(b) 高級脂肪酸のアルカリ金
属塩、(c) 高級アルコールの硫酸エステル、(d) アニオン系界面活性剤、(e)
20 リン酸エステル、(f) シラン系、チタネート系、アルミニウム系のカップリング
剤、(g) 多価アルコールの脂肪酸エステル、および (h) 珪素系化合物、燐系化
合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸、からなる群から選ばれる少
なくとも一種の表面処理剤により表面処理されたものである請求項 12 に記載の
樹脂組成物。

25

18. 合成樹脂がポリ塩化ビニルまたはフッ素ゴムである請求項 12 に記載の
樹脂組成物。

19. さらに、(iii) ハイドロタルサイト 0.1～10 重量部を含有する請求項 12 に記載の樹脂組成物。

20. (iii) ハイドロタルサイトが下記式 (2)



(式中、 A^{n-} は、 ClO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、またはこれらの混合物である。

x 、 y 、 z および m は、 $y+z=1$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq m < 1$ 、を満足する。)

で表わされる請求項 19 に記載の樹脂組成物。

10

21. (ii) 水酸化カルシウム (CH) と、(iii) ハイドロタルサイト (HT) との重量比が、 $CH/HT=1/9 \sim 9/1$ である請求項 19 に記載の樹脂組成物。

15

22. ハイドロタルサイトが 200℃ 以上での焼成品である請求項 19 に記載の樹脂組成物。

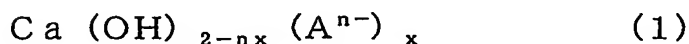
20

23. ハイドロタルサイトが、(a) 高級脂肪酸、(b) 高級脂肪酸のアルカリ金属塩、(c) 高級アルコールの硫酸エステル、(d) アニオン系界面活性剤、(e) リン酸エステル、(f) シラン系、チタネート系、アルミニウム系のカップリング剤、(g) 多価アルコールの脂肪酸エステル、並びに (h) 珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸または有機酸、
からなる群から選ばれる少なくとも一種の表面処理剤により表面処理されたものである請求項 19 に記載の樹脂組成物。

25

24. 請求項 12 に記載の樹脂組成物からなる成形品。

25. 下記式 (1)



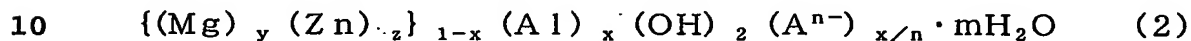
(但し、式中 n は1～4の整数、 x は0.001～0.2の数、 A^{n-} は珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物に由来するアニオンを表す。)

で表される水酸化カルシウム化合物(CH)からなる合成樹脂用安定剤。

5

26. さらにハイドロタルサイト(HT)を含み、CH/HT(重量) = 1/9～9/1である請求項25に記載の合成樹脂用安定剤。

27. ハイドロタルサイトが、下記式(2)



(式中、 A^{n-} は、 ClO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、またはこれらの混合物である。

x 、 y 、 z および m は、 $y+z=1$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq m < 1$ 、を満足する。)

で表わされる請求項25に記載の合成樹脂用安定剤。

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01F11/02, C04B2/06, C08L101/00, C08K3/22, C09C1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01F11/02, C04B2/06, C08L101/00, C08K3/22, C09C1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 57-106521 A (Yabashi Industries Co., Ltd.), 02 July, 1982 (02.07.82), Claims; example 4; table 4. (Family: none)	1-10 11-27
X Y	JP 9-278435 A (RYOKO Lime Industry Co., Ltd.), 28 October, 1997 (28.10.97), Claims; Par. No. [0046]; examples 1, 2, 7, 8 (Family: none)	1, 2, 8-10 11-13, 15-27
X Y	JP 9-110423 A (RYOKO Lime Industry Co., Ltd.), 28 April, 1997 (28.04.97), Claims; examples 1, 4, 6, 10, 11 (Family: none)	1, 2, 8-10 11-13, 15-27

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 January, 2005 (11.01.05)

Date of mailing of the international search report
01 February, 2005 (01.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017120

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 60-86066 A (Okutama Kogyo Co., Ltd.), 15 May, 1985 (15.05.85), Claims; page 2, upper right column, lines 12 to 18; examples 3, 6 (Family: none)	1, 2, 7, 9, 10 11-13, 15-27
X Y	JP 50-102620 A (Nihon Cement Co., Ltd.), 14 August, 1975 (14.08.75), Claims; examples 1 to 5 (Family: none)	1, 9, 10 11, 12, 15-27
X Y	JP 10-167775 A (Maruai Sekkai Kogyo Kabushiki Kaisha), 23 June, 1998 (23.06.98), Claim 6; Par. No. [0031] (Family: none)	1-4, 9, 10 11-27
Y	JP 2003-138149 A (Kabushiki Kaisha Kaisui Kagaku Kenkyusho), 14 May, 2003 (14.05.03), Par. Nos. [0008] to [0025] (Family: none)	11-27
P, X	JP 2003-327427 A (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.), 19 November, 2003 (19.11.03), Claims; Par. Nos. [0012] to [0013], [0029] (Family: none)	1-18, 24
P, X	JP 2004-161513 A (Okayama-ken Kyodo Sekkai Kabushiki Kaisha et al.), 10 June, 2004 (10.06.04), Claims; example 2 (Family: none)	1, 2, 3, 6, 9, 10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 01 F 11/02, C 04 B 2/06, C 08 L 101/00
C 08 K 3/22, C 09 C 1/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 01 F 11/02, C 04 B 2/06, C 08 L 101/00
C 08 K 3/22, C 09 C 1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2005年
日本国実用新案登録公報 1996-2005年
日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 57-106521 A(矢橋工業株式会社)1982. 07. 02, 特許請求の範囲, 実施例4, 第4表 (ファミリーなし)	1-10 11-27
X Y	JP 9-278435 A(菱光石灰工業株式会社)1997. 10. 28, 特許請求の範囲, 段落【0046】, 実施例1, 2, 7, 8 (ファミリーなし)	1, 2, 8-10 11-13, 15-27
X Y	JP 9-110423 A(菱光石灰工業株式会社)1997. 04. 28, 特許請求の範囲, 実施例1, 4, 6, 10, 11 (ファミリーなし)	1, 2, 8-10 11-13, 15-27

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 01. 2005

国際調査報告の発送日

01. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4 G

9 4 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 60-86066 A(奥多摩工業株式会社)1985. 05. 15, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第12-18行, 実施例3, 6 (ファミリーなし)	1, 2, 7, 9, 10 11-13, 15-27
X Y	JP 50-102620 A(日本セメント株式会社)1975. 08. 14, 特許請求の範囲, 実施例1-5 (ファミリーなし)	1, 9, 10 11, 12, 15-27
X Y	JP 10-167775 A(マルアイ石灰工業株式会社)1998. 06. 23, 請求項6, 段落【0031】 (ファミリーなし)	1-4, 9, 10 11-27
Y	JP 2003-138149 A(株式会社海水化学研究所)2003. 05. 14, 段落【0008】 - 【0025】 (ファミリーなし)	11-27
P X	JP 2003-327427 A(協和化学工業株式会社)2003. 11. 19, 特許請求の 範囲, 段落【0012】 - 【0013】, 段落【0029】 (ファミリーなし)	1-18, 24
P X	JP 2004-161513 A(岡山県協同石灰株式会社 外1名)2004. 06. 10, 特許請求の範囲, 実施例2 (ファミリーなし)	1, 2, 3, 6, 9, 10